

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 8. — Cl. 2.

N° 962.964

Procédé de traitement par flottation en bain de mousse de minerais de sylvinite.

Société dite : POTASH COMPANY OF AMERICA résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 9 mars 1948, à 13^h 27^m, à Paris.

Délivré le 19 décembre 1949. — Publié le 26 juin 1950.

Cette invention concerne un procédé de traitement par flottation en bain de mousse ou d'écume des minerais de sylvinite ou de compositions similaires et, plus particulièrement, des réactifs perfectionnés, et des procédés d'application de ces réactifs pour la récupération de la teneur en potasse de ces minerais.

Le minéral de sylvinite est un mélange de sels simples de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium contenant de faibles proportions d'éléments insolubles, par exemple des argiles et des gypses. On sait depuis un certain nombre d'années que l'un des chlorures peut être séparé de l'autre par le procédé de flottation en bain de mousse. Au moins une raffinerie importante a réalisé industriellement une séparation de ce genre pendant plusieurs années. Le traitement est essentiellement celui que décrit le brevet américain n° 2.211.397 déposé le 25 mai 1936 et on a constaté que plusieurs compositions différentes constituaient des collecteurs satisfaisants pour ces séparations.

Un but de la présente invention est de créer un procédé de flottation en bain de mousse simple, économique et efficace pour la séparation de la teneur en chlorure de sodium et en chlorure de potassium des minerais de sylvinite.

Un autre but de l'invention est de créer un traitement efficace de flottation en bain de mousse de minerais de sylvinite, dans lequel la dépense en réactif est relativement faible.

Un autre but de l'invention est de créer des réactifs collecteurs efficaces, destinés à être utilisés dans la flottation en bain de mousse des constituants du minéral de sylvinite, et produit en partant de matières qu'on peut trouver aisément dans l'industrie.

Dans les traitements auxquels est appliquée la présente invention, le minéral de sylvinite ou une composition similaire, est introduit dans une saumure saturée de ce minéral, contenant une faible quantité de plomb ou de bismuth dissous, et dans une pulpe ou une solution quelconque ainsi constituée, saturée par rapport au chlorure de sodium et de potassium, les acides aliphatiques ou acides gras et leurs savons agissent en collecteurs, à condition que leurs points d'ébullition ou leurs indices acides et leurs indices de saponification soient suffisamment élevés.

Les recherches qui ont conduit à l'invention ont révélé que certains acides aliphatiques ou naphthéniques sont efficaces lorsqu'ils sont dosés en valeurs inverses de la proportion de réactif utilisée par tonne

9 - 00957

Prix du fascicule : 25 francs.

BEST AVAILABLE COPY

[962.964]

— 2 —

de minéral pour produire les résultats
désirés, proportionnellement à l'accroisse-
ment de leurs indices acides ou indices de
saponification dans une gamme de points
d'ébullition variant entre 148 et 205° C.
L'huile de noix de coco présente un indice
de saponification d'environ 255 à 260. Les
acides naphthéniques peuvent être obtenus
avec des indices acides variant entre 180
et 300, et les indices les plus élevés se sont
révélés plus efficaces que les indices infé-
rieurs.

La présente invention réside dans la
découverte que le produit, obtenu en partant
d'un mélange d'acides aliphatiques syn-
thétiques et naturels à chaîne ramifiée
continue, tels qu'ils peuvent être obtenus
dans la rupture (cracking) et la distillation,
peut être neutralisé et converti en savon,
ou une solution similaire au savon, par le
simple artifice consistant à traiter avec une
lessive alcaline ces acides mélangés. Le
mélange résultant est très complexe en ce
sens qu'il contient, en dehors des savons,
d'autres matières combinées différentes que,
pour plus de concision, on appellera ci-
après des constituants « organiques ».

Ce mélange se compose en majeure partie
de composés d'acides aliphatiques à indice
acide élevé et à chaîne ramifiée continue,
avec des points d'ébullition variant entre
150 et 290°C, ces composés constituant un
réactif collecteur particulièrement efficace
dans le traitement des minerais de sylvinité,
quoique les autres constituants organiques
présents tels que les paraffines, naphthènes,
acides crésyliques et matières goudron-
neuses, semblent moins favoriser la flottation.
Les recherches ont démontré que ces com-
posés ont une efficacité progressivement crois-
sante jusqu'à un point d'ébullition d'environ
230°C.

Le composé réactif préféré consiste en sels
de sodium d'acides présents en proportions
variables dans le pétrole, en combinaison
avec d'autres substances qui dépendent du
procédé de préparation et de la source du
pétrole. Ces sels sont fréquemment absor-
bés par la lessive alcaline du procédé de
raffinage. D'autres moyens peuvent être
appliqués pour assurer leur séparation. Les
constituants actifs de ce produit sont les sels

métalliques ou alcalino-métalliques des
acides aliphatiques et autres, et les acides
proprement dits. On utilise, de préférence, les
sels de sodium, mais d'autres sels métal-
liques, tels que les sels de potassium et d'am-
monium, sont aussi efficaces à condition
d'être solubles dans la solution réactive.

Les acides, desquels est dérivé le composé
réactif, sont les acides aliphatiques à chaîne
ramifiée continue présentant des points
d'ébullition variant entre 150 et 290°C.
La partie la plus efficace du mélange est
l'acide octanoïque (caprylique) dont le point
d'ébullition se situe à 238°C. Les acides
dont le point d'ébullition se trouve au-
dessus ou au-dessous de ce niveau sont
actifs, mais moins efficaces.

Pour le choix d'un réactif de cette classe
en vue de son emploi dans le traitement de
flottation, l'efficacité d'un échantillon parti-
culier quelconque peut être mesurée au
laboratoire par acidification d'une partie,
séparation des acides libres et distillation
de ceux-ci. Une distillation typique de ces
acides séparés peut conduire à 20 % des
acides distillant au-dessous de 180°C, 50 %
au-dessous de 212°C et 80 % au-dessous
de 260°C. L'évaluation du composé peut
être faite d'après la courbe de distillation,
en notant les proportions de matière évacuée
en des points d'ébullition différents.

Le rapport entre le point d'ébullition et
l'efficacité dans la flottation est indiqué dans
le tableau ci-après qui donne la gamme des
points d'ébullition de différentes fractions
d'acides séparées, et la vitesse d'adduction
du réactif en kilogrammes de savon par
tonne de bain de flottation nécessaire pour
l'obtention d'une séparation satisfaisante.

PLAQUES DE POINTS D'ÉBULLITION en °C.	KG PAR TONNE.
150 — 170	2,5
170 — 190	1,5
190 — 210	0,75
210 — 225	0,5
225 — 240	0,25
240 — 260	0,75
260 — 288	1,0

Etant donné que ces produits n'appartiennent à aucune des classes connues, on les appellera ci-après des « composés mélangés d'acide aliphatique à chaîne ramifiée, continué, dont la fraction d'acide prédominante présente un point d'ébullition variant entre 150 et 240°C. De préférence, ces produits sont obtenus par addition d'une lessive alcaline à certaines fractions de naphle provenant de la distillation de cracking du pétrole, après la désulfuration. Dans ce cas, les produits contiennent en faibles proportions d'autres acides et constituants organiques.

Mais, ainsi que le montre le tableau qui précède, la partie la plus efficace se situe dans les gammes de points d'ébullition précitées.

Il a également été découvert que les sels ou savons de certains acides synthétiques, tels qu'ils sont initialement récupérés dans le raffinage des huiles, peuvent être traités avec des acides minéraux pour l'obtention d'un mélange d'acides organiques. Quoique très corrosif, ce produit à base d'acide mixte, tel qu'il est formé ou recombinaison avec un alcali sous la forme de savon, se présente comme un bon réactif collecteur dans le traitement des minerais de sylvinitte. Mais, pour faciliter la manipulation, on a trouvé qu'il était plus pratique de former des savons neutres ou des sels alcalins pour constituer le réactif.

Dans l'emploi de ces composés comme réactifs collecteurs, une solution aqueuse ayant une concentration de 1 à 5 % du sel anhydre est amplement suffisante pour l'obtention de résultats satisfaisants. Mais, lorsque le réactif est produit dans des raffineries d'huile, et qu'il doit être transporté sur une grande distance vers l'installation de traitement des minerais dans laquelle il est utilisé, il est indiqué de composer des solutions à 30 % et plus des sels anhydres pour réduire les frais de transport. Ces solutions concentrées, utilisées comme réactifs, donnent des résultats satisfaisants. Cependant, pour des raisons concernant la commodité et l'économie, la concentration est réduite à une teneur en sel anhydre variant entre 1 et 5 % pour l'usage réel.

Pour la mise en œuvre du procédé suivant

l'invention, le minerai est broyé ou réduit d'une autre manière à un degré approprié de finesse, par exemple, à une finesse correspondant au tamis n° 28. Ce minerai est introduit dans une saumure saturée du minerai contenant une faible proportion de plomb ou de bismuth dissous (par exemple, 2 g par litre) et cette pulpe est introduite dans une machine à flotter dans laquelle elle est aérée en présence des réactifs pour recueillir le chlorure de sodium et la gangue sous la forme d'un produit mousseux, et pour laisser le résidu de chlorure de potassium sous la forme d'un concentré épuré.

Pour le maintien d'un degré de 96 % ou plus dans les procédés antérieurement connus, il était nécessaire d'utiliser du savon à base d'huile de noix de coco, ou des réactifs similaires, dans une proportion de l'ordre de 0,75 à 1 kg par tonne de minerai traité. Dans le procédé suivant l'invention, on obtient les mêmes résultats par l'emploi d'une proportion de ce réactif synthétique inférieure à 0,25 kg par tonne de minerai traité (base anhydre). Par exemple, au cours de la même mise en œuvre industrielle dans les usines du champ de Carlsbad (Nouveau Mexique) Etats-Unis d'Amérique et, pendant des mois correspondants d'années consécutives, la dépense en réactif de savon à base d'huile de noix de coco, par rapport au réactif de savon acide suivant la présente invention, a été celle indiquée dans le tableau ci-après :

MOIS.	SAVON D'HUILE DE NOIX DE COCO. Année A.	SAVON D'HUILE ACIDE. Année B.
Janvier.....	1 608	0,390
Février.....	1 586	0,488
Mars.....	1 504	0,380
Moyenne.....	1 586	0,451

Au cours des travaux poursuivis dans la raffinerie en question, on a trouvé que le groupe le plus efficace des mélanges de réactifs synthétiques est actuellement constitué par ceux dont le point d'ébullition

[9862.964]

4

varie entre 190 et 260° C, quoique les composés similaires, à points d'ébullition supérieurs ou inférieurs, donnent également des résultats acceptables. Mais, le procédé 5 suivant l'invention, introduisant une lessive alcaline dans les produits de pétrole après qu'ils ont été presque neutralisés et autant que possible débarrassés de composés du soufre, tels que les mercaptans, etc., 10 produit un réactif de flottation efficace et très commode à utiliser.

Pour la préparation du réactif, les bases utilisées peuvent être le sodium, le potassium ou l'ammoniac. Le mode de mise en œuvre 15 préféré consiste à utiliser une solution aqueuse des sels de sodium des acides. Quoique l'effet collecteur principal soit produit par les constituants à indices acide supérieurs de la composition réactive (de 20 300 ou plus, par exemple) les différents constituants organiques associés aux acides aliphatiques, naphténiques et similaires semblent favoriser l'effet collecteur, et forment donc des éléments avantageux du mélange.

25 RÉSUMÉ :

1° Procédé de récupération du chlorure de potassium épuré, par flottation en bain de mousse, en partant d'une saumure saturée de minéral de sylvinite, caractérisé en 30 ce que :

a. La saumure du minéral de sylvinite contient du plomb ou du bismuth dissous, et le réactif pour la flottation en bain de mousse est formé par un mélange de com- 35 posés acides aliphatiques du pétrole, à chaîne ramifiée continue, présentant des points d'ébullition variant entre 150° et 290° C;

b. Le réactif collecteur est le produit de réaction d'un alcali combiné avec le mélange 40 desdits acides aliphatiques du pétrole;

c. L'alcali combiné par réaction avec les acides est le sodium, le potassium ou l'ammoniac;

d. Lorsque le réactif collecteur est consti- 45 titué par un composé aliphatique de pétrole, la teneur en acide prédominante de ce mélange présente un point d'ébullition variant entre 150° et 290° C;

e. Le réactif collecteur est constitué par 50 un acide aliphatique séparé par traitement des sels alcalins d'acides aliphatiques à chaîne avec un acide minéral;

f. Le réactif collecteur est introduit au cours du processus de flottation en bain 55 de mousse dans une proportion d'environ 220 g (anhydre) par tonne de minéral traité;

g. Au lieu d'introduire un réactif collecteur solide, on peut également introduire 60 une solution aqueuse, d'une concentration de 1 à 5 %, du sel anhydre, calculée sur la même base anhydre.

2° Réactif collecteur utilisable dans ce procédé et constitué par un sel contenant 65 le produit de réaction d'une lessive alcaline de composés aliphatiques de pétrole mélangés, à chaîne ramifiée continue, dont la teneur prédominante en acide présente un point d'ébullition variant entre 150° et 70 290° C.

Société dite :

POTASH COMPANY OF AMERICA.

Par procuration :

BLAETVAULT.

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

TRANSLATION OF CLAIMS 1 & 2**French Patent No. 962,964 (Potash Company of America)****Summary:**

1. A process for obtaining purified potassium chloride by means of flotation in a foaming bath, starting from a lye saturated with kainite, characterized in that:
 - a) the kainite lye contains dissolved lead or bismuth and the flotation reactant for the foaming bath is comprised of a mixture of long-chain, branched acidic aliphatic petroleum compounds having boiling points of between 150 °C and 290 °C;
 - b) the collector reactant is the reaction product of an alkali metal and said mixture of said aliphatic petroleum acids;
 - c) the alkali metal combined by reaction with said acids is sodium, potassium or ammonia;
 - d) since the collector reactant is an aliphatic petroleum compound, the predominant acid amount of said mixture has a boiling point of between 150 °C and 290 °C;
 - e) the collector reactant is an aliphatic acid obtained by treating alkaline salts of long-chain aliphatic acids with a mineral acid;
 - f) the collector reactant is added in the course of the foaming bath flotation process, in an amount of about 220 g (anhydrous) per ton of treated mineral;
 - g) instead of adding a solid collector reactant, it is also possible to add an aqueous solution in which the anhydrous salt concentration is about 1 to 5 %, again relative to the anhydrous base.
2. A collector reactant suitable for use in said process, which is constituted by a salt containing the reaction product of an alkaline lye comprising a mixture of long-chain branched aliphatic petroleum compounds, whereby the predominant acid content of said mixture has a boiling point of between 150 °C and 290 °C.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.